

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

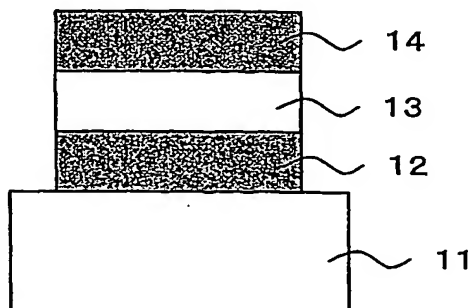
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/095591 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 33/00 (74) 代理人: 萩原 誠 (HAGIHARA, Makoto); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目1番33号第三波邊ビル9階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005853
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 23 日 (23.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-119065 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): HOYA 株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒161-8525 東京都新宿区中落合二丁目7番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川副 博司 (KAWA-ZOE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒247-0014 神奈川県横浜市栄区公田町931-13 Kanagawa (JP). 折田 政寛 (ORITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒196-0012 東京都昭島市つつじが丘3-4-9-808 Tokyo (JP). 柳田 裕昭 (YANAGITA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒191-0011 東京都日野市日野本町4-23-12-202 Tokyo (JP). 小林 哲 (KOBAYASHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒186-0005 東京都国立市西2-27-22 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT-EMITTING DIODE

(54) 発明の名称: 発光ダイオード



(57) Abstract: A light-emitting diode with high luminous efficiency is disclosed which is free from deformation or defect of crystal caused by a dopant. The light-emitting diode emits no light of unnecessary wavelengths and has a wide selection of emission wavelengths. The light-emitting diode comprises a light-emitting layer composed of an ambipolar semiconductor containing no dopant, and an electron implanting electrode, namely an n electrode and a hole implanting electrode, namely a p electrode joined to the light-emitting layer.

(57) 要約: ドーパントによる結晶の歪み・欠陥が生じず、発光効率が高く、不要な波長の発光が無く、発光波長を広く選択できる、発光ダイオードを提供する。ドーパントを添加しない同時二極性半導体を発光層とし、これに電子注入用電極すなわちn電極と、正孔注入用電極

すなわちp電極とを接合して、発光ダイオードとした。

明細書

発光ダイオード

技術分野

本発明は、半導体を用いた二端子型の発光素子、すなわち、発光ダイオードに関する。

背景技術

半導体を用いた発光素子は、表示や光源として広く用いられ、近年は白熱電球や蛍光灯に代わる照明として用いられ始めた。このような発光素子の一つとして、発光ダイオードがある。

発光ダイオードは、 p 型の無機半導体と n 型の無機半導体を接合したものである(p - n 接合、従来文献の例として、後藤顕也著、オプトエレクトロニクス入門、75頁、オーム社、1981年がある)。 p 型半導体および n 型半導体は、半導体に p 型もしくは n 型のドーパントを拡散させて形成する。 p 型ドーパントは、半導体内に正孔を生成し、 n 型ドーパントは、半導体内に電子を生成する。

p - n 接合型発光ダイオードは、 p 型半導体と n 型半導体を接合することにより、作製する。 p - n 接合型発光ダイオードに順方向の電圧を印加することにより、 n 型半導体内に存在する電子と、 p 型半導体内に存在する正孔を、 p - n 接合部で再結合させて、発光を得る。

このような p 型半導体として N をドーブした $ZnSe$ (Zn 、 Se を含むことを意味し、それらの含有率を規定するものではない。以下、同様。)があり、 n 型半導体として Cl をドーブした $ZnSe$ があり、両者を接合して $ZnSe$

系の発光ダイオードが作製されている(従来文献の例としてアプライド・フィジクス・レター、57巻、1990年、2127頁がある)。

発明の開示

p n 接合型発光ダイオードでは、通常、濃度 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以上の多量のドーパントを無機半導体中に添加しなければ、p 型半導体または n 型半導体として十分な電気伝導性が得られない。このため、このドーパントにより、半導体結晶内に歪み・欠陥等が生じ、これらが消光中心となって発光効率が低下させたり、また、不要な波長の発光を誘発させたりする。そして、従来の p n 接合型発光ダイオードでは、使用できる半導体材料の範囲が限定される。例えば、p-ZnS はいまだ開発されていないので、ZnS を用いた p n 接合ダイオードは作製されていない。

前記課題を解決するために、本発明は、次の構成を有する発光ダイオードを提供する。

すなわち本発明による発光ダイオードは、電子注入用電極すなわち n 電極と、正孔注入用電極すなわち p 電極と、両電極に接触するように配置された発光層を具備し、前記発光層は、電子輸送性と正孔輸送性を併せ持った同時二極性無機半導体であることを特徴とする。

この同時二極性無機半導体は、前述した従来の p n 接合型発光ダイオードと異なり、所望の極性を得るためのドーパントを含まないので、結晶構造の歪み、欠陥が誘起されない。このため、消光中心による発光効率の低下や不要な波長の発光といった問題が、誘起されない。また、p 型半導体と n 型半導体の両者を用いて構成する発光ダイオードではないので、p 型半導体や n 型半導体が存在しない半導体を用いても、本発明の発光ダイオードを作製できる。たとえば、

ZnSをもちいた発光ダイオードが実現できる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による一つの実施の形態である発光ダイオードの構造を示す断面図である。

第2図は、従来の発光ダイオードの構造を示す断面図である。

第3図は、第1図に示す発光ダイオード内の再結合発光速度を、シミュレーションにより検討した結果を、 $0 \sim 1 \times 10^{20} / \text{scm}^3$ の範囲で、グラデーションで示した図であり、正孔移動度に応じて、a～dの4つの図からなり、そのうちのaとbとを示す図であり、a～d各図は発光ダイオードの断面を示したもので、横軸は基板表面に平行な方向に沿った、素子の幅を示し、いずれの場合も素子の幅は10nmであり、また、縦軸は基板に垂直な方向に沿った、素子の厚みを示す。

第4図は、第3図に同じく、a～dの4つの図のうち、cとdとを示す図である。

第5図は、第1図に示した発光ダイオードの電圧電流特性を、シミュレーションにより検討した結果を示す図であり、横軸は陽極に印加した電圧(V)、縦軸は陽極電流(A)である。

第6図は、(実施例1)で用いた、飛行時間測定装置のブロック図である。

第7図は、(実施例2)で作製した、発光ダイオードの電圧電流曲線である。

第8図は、(実施例2)で作製した、発光ダイオードの発光スペクトルであって、aは、本発明の発光ダイオードの発光スペクトルであり、bは、比較例として作製した、pn接合型発光ダイオードの発光スペクトルである。

第9図は、本発明による一つの実施の形態である発光ダイオードの構造を示

す断面図である。

第 10 図は、(実施例 3) の発光ダイオードの構造を示す断面図である。

第 11 図は、(実施例 6) の発光ダイオードの構造を示す断面図である。

発明の効果

本発明によれば発光層にドーパントを導入しないので、低欠陥密度の結晶育成が可能であり、ドーパントによる発光効率の低下や、ドーパントによる不要な波長の発光がなく、効率的な発光が行える、発光ダイオードを提供できる。また、発光層としてダイヤモンド、II-VI 族化合物半導体、III-V 族化合物半導体などを用いることができるので、易動度が大きく、十分な発光強度が得られるのみならず、紫外光から赤外光までの広い範囲に亘って発光波長を選択できる。さらに、p 型半導体と n 型半導体を必要としないので、p 型化や n 型化が困難な半導体を発光層に用いて、発光ダイオードを作製できる。さらに、基板として、単結晶のみならず、多結晶、アモルファスの基板を採用可能であるため、ガラス基板やプラスチック基板等を用いることができ、また、透明基板を採用することができ、本発明により、大面積発光デバイスの製造を実現することが可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。

(1) 構造

第 1 図は、本発明の一つの実施形態である発光ダイオードの構造を示す図である。本発明の発光素子は、基板 11 上に、n 電極 12 を形成し、その上に発光層である同時二極性無機半導体 13 を積層し、さらにその上に p 電極 14 を

積層している。ここでのn電極とp電極とは、相互に交替しても良い。すなわち、p電極の上に同時二極性無機半導体を形成し、さらにその上にn電極を積層しても良い。

また、本発明の発光素子の実施態様として、第9図のような発光ダイオードも挙げられる。基板101上に、発光層である同時二極性無機半導体105が形成され、発光層105上に、n電極103とp電極107とが、発光層と接触した状態で、かつ、互いに非接触の状態で形成されている。

本発明の発光ダイオードにおいて、n電極に用いる材料は、発光層中に電子を注入可能な金属、もしくは、半導体、もしくは金属層と半導体層との組合せである。p電極に用いる材料は、発光層中に正孔を注入可能な金属、もしくは、半導体、もしくは金属層と半導体層との組合せである。一般には、両電極に用いる材料と、発光層に用いる材料とは、異なっていてよい。

第2図は、従来のpn接合型発光ダイオードの代表的な構造を示す図である。導電性基板21の上にp型半導体23およびn型半導体24を積層し、導電性基板21の下面とn型半導体24の上面に金属電極22および25を形成している。一般には、p型半導体とn型半導体は、同一の半導体を母結晶として用いる。

(2) 全体動作

以下に、第1図を参照して、全体動作を説明する。

n電極12の電位に対して正の電位をp電極14に印加すると、n電極12から電子が、p電極14から正孔が、それぞれ発光層13中に注入される。発光層13中の電子と正孔は互いに再結合し、発光層13を形成する同時二極性無機半導体のバンド端間エネルギー差に相当する波長の光を発する。もしくは、発光層13中でエキシトンが安定である場合には、エキシトンの結合エネルギー

一の相当する波長の光を発する。

上記のように、本発明による発光ダイオードにおいては、発光源である電子と正孔は、すべて電極を介して外部から発光層に注入されるものである。したがって、発光層へのドーピングを必要としない。

(3) 各部の詳細（機能・材料・製造法等）

以下、本発明の発光ダイオードの各部位について、更に詳細に説明する。

①基板

基板は、その上に形成する各層の土台となる。発光層の結晶系（単結晶・多結晶・アモルファス）や格子定数を考慮して、基板と発光層との組合せを選定することができる。

例えば、発光層を単結晶とする場合には、基板として単結晶基板を採用し、単結晶基板上に発光層をエピタキシャル成長させることにより作製することが好ましい。このとき、発光層を形成する結晶と、基板の結晶との格子定数が同等であることが好ましい。また、単結晶発光層を形成可能であるならば、基板としてガラス基板を用いても良い。

また、発光層を多結晶とする場合、またはアモルファス（非晶質）とする場合には、基板として単結晶基板を用いる必要が無く、例えばガラス基板やプラスチック基板を用いることが可能である。ガラス基板やプラスチック基板は、単結晶の基板と比較して大型（例えば数十cm角以上）の基板を容易に、安価で得られ、また、毒性が少ないため、基板材料として優れている。特に、プラスチック基板は、軽量であり、耐衝撃性や可とう性がある点で、好ましい。

発光層の材料と基板との組合せとしては、例えば下記のような組合せが挙げられる。

発光層にZnSを用いる場合には、ZnS単結晶基板、GaP単結晶基板、

S i 単結晶基板、サファイア基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

発光層に Z n S e を用いる場合には、Z n S e 単結晶基板、G a A s 単結晶基板、S i 単結晶基板、サファイア基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

発光層に G a N を用いる場合には、G a N 単結晶基板、S i C 単結晶基板、S i 単結晶基板、サファイア基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

発光層に S i C を用いる場合には、S i C 単結晶基板、S i 単結晶基板、サファイア基板、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

発光層に C (ダイヤモンド) を用いる場合には、ダイヤモンド単結晶基板などを用いることができる。

発光層に、種々同時二極性無機半導体の、アモルファスを用いる場合には、ガラス基板、プラスチック基板などを用いることができる。

なお、本発明では、基板は p 電極や n 電極を兼ねても良い。

②発光層

発光層には同時二極性を有する無機半導体を用いる。ここで半導体は、歪みや欠陥を持たず、ドーパントなどの不純物イオンを含まないことが好ましい。このような無欠陥高純度無機半導体を用いることにより、発光部位から消光中心を除去し、不要な波長の発光の誘発を抑制し、発光効率の低下を抑制することができる。

ここで半導体は同時二極性を持たなくてはならない。同時二極性を有する半導体とは、電子輸送性と正孔輸送性を同時に有する半導体である。同時二極性は、たとえば、パルス光励起による飛行時間法により測定できる。半導体が同

時二極性を持たない場合、すなわち電子および正孔の少なくとも一方の輸送性が無い場合は、電子及び正孔の再結合現象を半導体中で誘起することができず、半導体を有効な発光層とすることができない。同時二極性を有する半導体に注入した電子と正孔は、半導体内で互いに再結合し、通常、発光準位間のエネルギー差に相当する光を発する。

n 電極と p 電極の中間で、効率的に再結合を起こすためには、電子輸送性と正孔輸送性が同程度であることが好ましい。電子の移動度と正孔の移動度が極端に異なると、両キャリアの再結合は、電極と発光層の界面で生じ、十分に高い発光効率を得ることが困難になる。なぜなら、界面付近では、電極層との接合プロセスにおいて、発光層中に不純物が混入したり、発光層の結晶性が劣化したりするのが通常だからである。そこで本発明では、両キャリアの移動度の比が発光層中の発光部位に与える影響を調べ、移動度の比の好ましい範囲を明らかにした。

本発明の発光ダイオードについて、シミュレーション計算により移動度の比の好ましい範囲を検討した。計算には、日本シルバコ製半導体シミュレーター BLAZE を用い、第 1 図に示す発光ダイオードの断面を格子状に分割して、二次元モデルとし、各格子点上でポアソン方程式と電流連続方程式を連立して解いた。

計算に用いた発光ダイオードの断面モデルを、第 3 図および第 4 図に示す。基板材料は GaAs であり、n 電極として n-ZnSe を 100 nm 堆積し、発光層として ZnSe を 500 nm 積層し、さらに p 電極として p-ZnSe を 100 nm 積層した構造である。基板と n 電極の界面に、n 電極と非整流接合する金属電極を貼り、p 電極の表面に、p 電極と非整流接合する金属電極を貼ってある。両電極内の n ドーパントおよび p ドーパントの密度は、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であり、1 つのドーパ

ントが1つのキャリアを生成すると仮定した。いずれの層内に於いても、電子の移動度は $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ に固定した。正孔の移動度は、第3図 a では、 $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、第3図 b では、 $5\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、第4図 c では、 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、第4図 d では、 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ である。

第3図および第4図において、再結合発光速度の計算結果を、 $0\sim 1\times 10^{20}/\text{scm}^3$ の範囲で、グラデーション（明度）で示してある。これにより、発光ダイオード断面内における発光部位を見ることができ、白色部ほど再結合発光速度が大きい。正孔の移動度が、電子の移動度に比して、小さくなるにしたがって、発光部位が電極間の中心位置からずれ、p 電極側に移動する様子が見える。

この検討結果から見て、移動度の比は、1に近いことが好ましい。具体的には、 $1/100\sim 100$ である。より好ましくは、 $1/10\sim 10$ である。実験上、移動度は通常のホール効果測定あるいはパルス光励起による飛行時間法によって測定できる。

発光強度を得るためには、半導体の電子及び正孔の移動度は、ともに大きいことが好ましい。移動度が小さくなると、半導体中の電子電流もしくは正孔電流が小さくなり過ぎ、十分に高い発光強度を得ることができない。

上記計算において、移動度と電流との関係を検討した結果の一部を、第5図に示す。横軸は陽極に印加した電圧(V)、縦軸は陽極電流(A)である。ただし、ダイオードの x 軸方向の幅は 10nm であり、z 軸方向(図面の奥方向)の幅は $1\mu\text{m}$ である。したがって、 cm^2 あたりの電流密度は、グラフの値を 10^{11} 倍して得られる。グラフに付したアルファベットは、第3図および第4図に記載した、両キャリアの移動度の組に対応している。すなわち、グラフのすべての場合に於いて、電子移動度は $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ である。a の場合には、正孔移動度は $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、5V 印加時の電流密度は $450\text{A}/\text{cm}^2$ となった。正孔の移動度が下がるに

つれ、電流値が小さくなった。これは、第3図および第4図において、正孔の移動度が下がるにつれ、発光強度が弱くなっていることに対応している。dの場合には、正孔移動度は $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、5 V 印加時の電流密度は、 2.4 A/cm^2 であった。さらに電子移動度及び正孔移動度をともに $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とした場合には、得られる電流値はより小さくなった。これから、両キャリアの移動度が $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも小さい場合には、実用的な強度の発光を期待できないと判断できる。

この検討結果から見て、両キャリアの移動度は大きいことが好ましい。具体的には、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上が好ましく、より好ましくは $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であり、さらに好ましくは $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。

両キャリアの移動度は、n電極とp電極の間の距離に影響を与える。両キャリアの移動度が十分に大きければ、両電極から注入したキャリアは、同時二極性無機半導体内を移動して、互いに再結合できるので、両電極間の距離を広く取ることができる。電極間距離は $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ が適当である。電極間距離を 10 nm 以下とすると、両キャリアの再結合位置が電極／発光層界面に近くなり過ぎ、界面における結晶構造の乱れを受けやすい。一方、電極間距離を $10 \mu\text{m}$ 以上とすると、素子が高抵抗となり、十分な電流を注入できなくなる。第1図のように、n電極、発光層およびp電極を順次積層して素子を作る場合には、電極間距離は、発光層の厚みで決まる。

同時二極性無機半導体の室温における比抵抗値は大きいことが好ましい。同時二極性無機半導体内には、もともとキャリアが存在せず、n電極およびp電極から注入するキャリアのみが同時二極性無機半導体内を移動するのが理想的である。ここでもととのキャリアとは、同時二極性無機半導体中に存在する欠陥や不純物イオン（ドーパントを含む）によって生成される正孔または電子

である。したがって比抵抗値が大きいと言うことは、欠陥が少ない良質な結晶であるという意味もあり、不純物イオンを含まない結晶であるという意味もある。具体的には、室温における比抵抗値が $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上であることが好ましい。さらに好ましくは、 $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上である。直流比抵抗値が $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下となると、欠陥もしくは不純物イオンによって生成されるキャリアの密度が高くなり、n 電極および p 電極から注入されるキャリアの比率が相対的に小さくなって、発光素子としての制御性が阻害される。

比抵抗値の測定には、四端子法など、通常の直流抵抗測定法を用いることは適当でない。使用する金属電極の仕事関数が、同時二極性無機半導体内に電子を注入できるほど小さいか、もしくは、正孔を注入できるほど大きい場合には、同時二極性無機半導体内のキャリア密度は電極から流入したキャリアに支配される。このため、同時二極性無機半導体内にもともと存在するキャリアによる抵抗値を測定することができない。反面、使用する金属電極の仕事関数が、同時二極性無機半導体内に、電子を注入できるほど小さくなく、かつ、正孔を注入できるほど大きくない場合には、同時二極性無機半導体内に電流を供給することができない。したがって、すべての場合において、同時二極性無機半導体本来の直流抵抗値を測定することはできない。

比抵抗値は、パルス光励起による飛行時間法によって同時二極性無機半導体の移動度を求め、かつ、容量電圧測定法によって同時二極性無機半導体内のキャリア密度を求めれば、両者から算出することができる。また、同時二極性無機半導体内にキャリアを注入しない電極を用いて、交流抵抗を求める方法によっても測定できる。

同時二極性無機半導体内のキャリア濃度の観点から見ると、キャリア濃度は $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは、 $10^{14}/\text{cm}^3$ 以下で

ある。キャリア濃度が $10^{16}/\text{cm}^3$ 以上となると、n 電極および p 電極から注入されるキャリアの比率が相対的に小さくなって、発光素子としての制御性が阻害される。同時二極性無機半導体内のキャリア濃度は、容量電圧測定法によって測定できる。なお、従来の p n 接合型発光ダイオードにおける p 型半導体または n 型半導体では、無機半導体中に $10^{17}/\text{cm}^3$ 以上の多量のドーパントを添加しなければ、十分な電気伝導性が得られないのは前述の通りである。

同時二極性無機半導体内のドーパントイオン濃度（ドーパント濃度と同等であり、キャリアを生成し得るドーパントの濃度をいう）の観点から見ると、ドーパント濃度は原子比で 0.1 % 以下であることが好ましい。更に好ましくは 1ppm 以下である。ドーパント濃度が 0.1 % 以上となると、n 電極および p 電極から注入されるキャリアの比率が相対的に小さくなって、発光素子としての制御性が阻害される。ドーパント濃度は、X 線光電子分光法、X 線蛍光測定法、誘導結合プラズマ分析法、二次イオン質量分析法などによって測定できる。

また、同時二極性無機半導体内のドーパント濃度は、同時二極性を破壊するようなイオン種に着目してコントロールすることが好ましい。前述のように、ドーパント濃度は、低い方が同時二極性無機半導体として好ましいが、すべてのイオン種について高純度な半導体は、その作製自体が容易ではなく、また、半導体の特性として必須では無い。すなわち、同時二極性を破壊するような種のドーパント濃度を $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下にすることが好ましい。本願発明者らは、同時二極性を破壊するような種として、F、Cl、Br、I のハロゲン元素、Li、N、Cu を見出し、これらの種についてドーパント濃度を $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下にすることで、良好な同時二極性無機半導体を得ることを確認した。さらに、O、H、C の元素についても、発光効率の観点から、 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下の濃度とすることが好ましいことを確認した。

同時二極性無機半導体として用いる材料は、純度の高い真性半導体が最も良い。後述するように同時二極性無機半導体として、ZnS系以外には、他のII-VI族半導体や、III-V族半導体、炭素系、SiC、さらには、CuInO₂等の半導体酸化物、Si₃N₄、AlN等の半導体窒化物等の結晶材料が使用できる。

ここでII-VI族半導体とは、周期律表上のIIB族元素であるZn、Cd、Hgのうちの少なくとも一つの元素と、VIA族元素であるO、S、Se、Te、Poのうちの少なくとも一つの元素とからなる半導体であり、例えば、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe等である。また、ここでIII-V族半導体とは、周期律表上のIIIA族元素であるB、Al、Ga、In、Tlのうちの少なくとも一つの元素と、VA族元素であるN、P、As、Sb、Biのうちの少なくとも一つの元素とからなる半導体であり、例えば、AlN、AlP、AlAs、GaN、GaP、GaAs、InN、InP、InAs等である。

同時二極性無機半導体として結晶材料を用いる利点は、移動度が高いこと、バンド端の局在準位による無輻射遷移が少ないこと、ZnSe、ZnS、C（ダイヤモンド）などでは自由励起子が安定に存在して、高効率の発光に寄与すること、などである。

発光層が単結晶の同時二極性無機半導体であると、発光層内に粒界が存在しないため、キャリアの移動特性に優れ、高い発光効率が実現できるので好ましい。

また、発光層が多結晶の同時二極性無機半導体の場合は、基板として単結晶基板を用いる必要が無いので、作製が容易であり、また、コスト面においても好ましい。例えば、ガラス基板やプラスチック基板上に作製することが可能であるので、大型基板（例えば1m角）を用いて大面積デバイスを実現可能であり、また、小面積デバイスを作製する際にも、大面積基板を用いることにより、

工程数を低減することが出来、また、コスト面においても好ましい。

一方、同時二極性無機半導体として、CやSiなどのアモルファス半導体を用いることもできる。同時二極性無機半導体としてアモルファス材料を用いる利点は、成膜温度が低いこと、組成の自由度が高いこと、等方的物性を有することなどである。特に成膜温度が低いため、プラスチック材料を基板として使用できるなど、基板の選択範囲が広がる。プラスチック基板として用いる高分子材料の選択幅も広がる。

また、発光層がアモルファスの同時二極性無機半導体の場合は、発光層内に粒界が存在しないため、粒界に起因するキャリア移動特性の劣化や、発光効率の低下が起こらないので好ましい。

発光層である同時二極性無機半導体内に注入した電子と正孔は、互いに再結合し、発光準位間のエネルギー差に相当した波長で発光する。発光準位とは、発光に寄与する電子の準位と正孔の準位の組を意味し、その位置は、幾つかの場合に分けられる。

第一の発光準位の組は、伝導帯端と価電子帯端である。この場合、発光準位間のエネルギー差は、同時二極性無機半導体の禁制帯幅に相当する。第二の発光準位の組は、エキシトン準位と価電子帯端、もしくは、エキシトン準位と伝導帯端である。第三の発光準位の組は、同時二極性無機半導体中に存在する欠陥による準位と、伝導帯もしくは価電子帯もしくは欠陥による準位の組である。本発明では、欠陥による準位の存在は好ましくなく、同時二極性無機半導体はできるだけ完全な結晶もしくはアモルファスであることが好ましい。

以下、発光層として用いる同時二極性無機半導体を物質系ごとに個別に説明する。

(1)ZnS系半導体

ZnS系発光層は、ZnとS、Se、Teから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む物質であり、具体的にはZnS、ZnSe、ZnTe、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ ($0 < x < 1$)等が挙げられる。これらの物質は融点が高く、室温で安定であり、日光に照射しても変質しないので、本発明の発光ダイオードに高い信頼性を与える。

ZnS系発光層は、アモルファスでも良いが、発光効率の観点から見れば、結晶性であるのが好ましい。結晶構造は、発光層のバンド構造を決定し、発光波長や発光効率を決定するので、重要な要素である。ZnS、ZnSeおよびZnTeの結晶は、ZnS型(β -ZnS構造、Zinc Blend構造)、もしくは、ウルツ鉱型(α -ZnS構造)の結晶構造を有し、どちらの結晶構造も本発明の発光層として用いることができる。

(A) ZnS

ZnSにはZnS型結晶構造の他に、ウルツ鉱型結晶構造があり、ZnS型が低温相であり、1,020℃でウルツ鉱型に転移する。ZnSは禁制帯幅3.7 eVを持つ。3.7 eVのエネルギーは、光の波長として335 nmに対応する。またZnSは直接遷移型半導体であり、これが高い発光効率の一因である。すなわち、電子と正孔の再結合発光係数を直接遷移型と間接遷移型で比較すると、直接型の方が4桁くらい大きい。発光はZnSのバンド端に存在する電子と正孔の直接の再結合、もしくは、バンド端近くに位置するエキシトンの再結合によるので、本発明の発光ダイオードは、波長335 nm付近の紫外光を発する。

これまで、ZnSによるpn接合型発光ダイオードは、実現していない。ZnSの価電子帯中に正孔を注入する技術が存在しないので、p-ZnSは実現されていないからである。このため、ZnSを用いた電流注入型発光デバイスにおいては、正孔は、ショットキーバリアを通して(MESデバイス)、または、トンネル放出(電界放出)によって(MISデバイス)、もしくは界面準位から、注入されて

きた。このため、十分に大きな電流を、実用に適した低電圧で注入することができず、ZnSを用いた発光デバイスは、広く社会に普及するに至っていなかった。

本発明の発光ダイオードでは、発光層へのキャリア生成のためのドーピングは行わないので、p-ZnSは必要でない。本発明では、発光層であるZnS層に、オーミックに接合するp電極とn電極とを接触させ、ZnS層中に正孔と電子を効率よく注入するため、十分に大きな電流を、実用に適した低電圧で流すことができ、実用性の高い固体発光素子を実現することができる。

(B) ZnSe

ZnSeは、ZnS型結晶構造を有し、禁制帯幅 2.8 eV を持つ、直接遷移型のワイドギャップ半導体である。半導体特性には、ZnSやZnTeより優れている面がある。禁制帯幅はZnSより狭い。2.8 eV のエネルギーに対応する光の波長は 440 nm であるので、440 nm より長い波長を持つ、可視光及び赤外光の発光に利用できる。ZnSと同様に、直接遷移型半導体であるので、再結合発光係数が大きい。発光はZnSeのバンド端に存在する電子と正孔の直接の再結合、もしくは、バンド端近くに位置するエキシトンの再結合によるので、本発明の発光ダイオードは、波長 440 nm 付近の青色光を発する。

ZnSeにはn型およびp型のドーピングが可能であるため、pn接合を作製できるだけでなく、発光ダイオードやレーザー・ダイオードという発光デバイスが実現されている。ZnSeのpn接合による発光ダイオードは、発光特性に優れ、視感効率として 8 lm/W が実現された(板東完治ら、応用物理、第 71 巻、1518 頁、2002 年)。

ところがZnSe系発光デバイスは、素子構造が複雑である。また、素子寿命が短いため、実用化されるに至っていない。これはp-またはn-ドーパ等により、

ZnSe 結晶中に生成する欠陥が、電界印加中に増殖し、消光中心として働くようになるためと考えられている。

一方、本発明の発光ダイオードでは、発光層にキャリア生成のためのドーピングは行わない。発光層である ZnSe 層に、オーミックに接合する p 電極と n 電極を接触させ、ZnSe 層中に正孔と電子とを注入すればよい。このため電極材料を幅広く選択することができ、また、素子構造を単純化することができる。また、発光層である ZnSe は、p 型もしくは n 型のドーパントを含まないので、ドーパントによる結晶性の低下が起こらず、欠陥密度が低く、電界印加による欠陥密度の増殖が起こりにくく、長い素子寿命を実現できる。

(C) ZnTe

ZnTe は、ZnS 型結晶構造もしくはウルツ鉱型結晶構造を有し、禁制帯幅 2.3 eV を持つ、直接遷移型のワイドギャップ半導体である。半導体特性には、ZnS や ZnTe より優れている面がある。禁制帯幅は ZnSe より狭い。2.3 eV のエネルギーに対応する光の波長は 520 nm である。ZnS と同様に、直接遷移型半導体であるので、再結合発光係数が高い。発光は ZnTe のバンド端に存在する電子と正孔の直接の再結合によるので、本発明の発光素子は、波長 520 nm 付近の緑色光を発する。

本発明の発光ダイオードでは、発光層にキャリア生成のためのドーピングは行わない。発光層である ZnTe 層に、オーミックに接合する p 電極および n 電極を接触させ、ZnTe 層中に両キャリアを注入すれば、発光素子を実現できる。

(D) 固溶体

ZnS、ZnSe および ZnTe は同一結晶構造を有し、互いに全域固溶するため、 $\text{ZnSe}_x\text{Se}_{(1-x)}$ や $\text{ZnS}_y\text{Te}_{(1-y)}$ などの固溶体を作ることができ、本発明の発光層として用いることができる。S→Se→Te と置換するに従って、バンドギャッ

ブが狭くなるため、より長波長の発光が可能になる。

バンド端のエネルギー差は、ZnSは3.7 eVで波長335 nmに、ZnSeは2.8 eVで波長440 nmに、ZnTeは2.4 eVで波長520 nmに相当する。Znの一部をCd、Mg、Ca、Sr、Ba等で置き換えることも可能である。例えば、 $Zn_x Cd_{(1-x)} S$ 、 $Zn_x Mg_{(1-x)} Se$ 、 $Zn_x Ca_{(1-x)} Te$ 、 $Zn_x Cd_{(1-x)} Se_y S_{(1-y)}$ などを発光層として用いることができる。この場合、置換されるZnはZnのうちの10%程度までである。Znの一部を置き換えることにより、バンドギャップを広げたり狭めたりできるため、発光波長を調整することが可能になる。

(2) GaN系半導体

本明細書においてGaN系半導体とは、Ga、In、Alから選ばれる少なくとも一つの元素とNとを含む物質であり、具体的にはGaN、InN、AlN、 $Ga_x In_{(1-x)} N$ 、 $Ga_x Al_{(1-x)} N$ などを挙げられる。In→Ga→Alと置換するに従って、伝導帯端の位置を制御し、禁制帯幅を広げることができるため、より短波長の発光が可能になる。GaN系半導体は直接半導体であるため、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔間の発光再結合確率が高く、高効率発光を実現できる。GaN系半導体は、高結晶性であることが好ましい。

(3) SiC系半導体

本発明において、SiC系半導体とは、SiとCを含む物質である。SiC結晶には、数多くの多形が存在し、結晶構造ごとに物性値は異なる。禁制帯幅は、3C-SiCで2.39 eV、6H-SiCで3.02 eV、4H-SiCで3.27 eVである。SiC系半導体は間接半導体であるため、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔間の発光再結合確率は低く、高効率発光を実現するためには、後述する発光中心を導入することが好ましい。SiC系半導体は、高結晶性であることが好ましい。

(4) ダイヤモンド系半導体

本発明において、ダイヤモンド系半導体とは、 sp^3 混成軌道を主として形成している炭素を主たる成分とした物質である。 sp^3 混成軌道を形成していることにより、半導体的な性質が得られる。 sp^3 混成軌道を形成しているかどうか、またその構成比は、NMRや紫外ラマン分光分析、電子線エネルギー損失スペクトル分析等で調べることができる。炭素原子の 80 at%以上が sp^3 混成軌道を形成したものであることが好ましい。さらに好ましくは、全組成原子のうち炭素原子の 90at%以上が sp^3 混成軌道を形成したものである。

全体の構成は、結晶質でもアモルファスでも良い。アモルファス中に結晶質が含まれているものでも良い。これらの場合の結晶質は、ダイヤモンドが多結晶構造であることが好ましい。すなわち全体の構成が結晶質の場合でも、あるいはアモルファス中の結晶質の場合でも、含まれる結晶質はダイヤモンド型結晶構造を有することが好ましい。ダイヤモンド型結晶を有する半導体の中では、単結晶ダイヤモンドが好ましい。全体の構成が結晶質の材料としては、多結晶ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドを挙げることができる。

アモルファス状の物質としては、アモルファス・カーボン(a-C)、水素化アモルファス・カーボン(a-C:H)、アモルファス窒化炭素(a-C_xN_y)、水素化アモルファス窒化炭素(a-C_xN_y:H)、窒素化アモルファス・カーボン(a-C:N)、ハロゲン化アモルファス・カーボン(a-C:F, a-C:Cl 等)が挙げられる。

ダイヤモンド結晶中では、電子および正孔の移動度が高い。ダイヤモンド結晶は間接半導体であるため、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔間の発光再結合確率は低い。しかしながら、電子と正孔との準安定状態(自由励起子、エキシトン)が形成でき、この自由励起子からの再結合による発光効率が非常に高いため、効率よく発光を行うことが可能になる。自由励起子は、電子がホールに束縛された状態で、準安定な中間状態となっているものである。本発明の場

合、主に n 電極から注入される電子が、主に p 電極から注入される正孔に束縛されることにより、中間状態である自由励起子が形成される。自由励起子からの発光は、約 5.2 eV の光子エネルギーに相当し、波長としては約 238 nm となる。

アモルファス状炭素の場合には、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔間の発光再結合確率が高いため、高効率発光を実現することができる。アモルファス状炭素の発光波長は、おおよそ 400~600 nm である。具体的には、典型的テトラヘドラル・アモルファス・カーボン(ta-C)の場合、再結合準位間のエネルギー差は約 2.5 eV で、これは波長 500 nm に相当する。

(5) Si 系半導体

本発明における Si 系半導体とは、Si を主成分とする半導体である。Si を主成分とする半導体には Si 結晶とアモルファス Si とがある。

Si 結晶はダイヤモンド構造を有し、禁制帯幅は 1.1 eV である。Si 結晶は間接半導体であるので、伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔間の発光再結合確率は低い。Si 結晶は高結晶性であることが好ましい。

③ n 電極及び p 電極

n 電極および p 電極は、電極間に電圧を印加することにより、発光層に電子および正孔をそれぞれ注入する機能を有する。前述のとおり、n 電極および p 電極は、いずれも、発光層中に電子または正孔を注入可能な金属、もしくは、半導体、もしくは金属と半導体との組合せとすることができ、発光層を形成している同時二極性無機半導体との間に障壁を生じない結合を形成可能な物質を選定する。本発明の同時二極性無機半導体中には、もともとキャリアが存在しないので、電極との間に無障壁接合を実現しないと同時二極性無機半導体中に電子と正孔とを注入することができないからである。

n 電極の場合、n 電極の仕事関数が、同時二極性無機半導体の伝導帯端エネルギーよりも小さければ、両者の間に障壁を生じない組み合わせになる。また、p 電極の場合、p 電極の仕事関数が、同時二極性無機半導体の伝導帯端エネルギーよりも大きければ、両者の間に障壁を生じない組み合わせになる。同時二極性無機半導体と接合を作る際に、化学反応を誘起するなどして、意図しない障壁が形成されないよう、物質を選定し、プロセスを工夫しなければならない。

同時二極性無機半導体と無障壁接合が可能な物質は、同時二極性無機半導体と異なる化学組成や結晶構造を有しても構わない。例えば、同時二極性無機半導体に ZnSe を選定した場合、ZnSe の伝導帯端エネルギーは 3.8 eV と報告されている (Bhargava 編、Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors、38 頁、Inspec 社、1997 年)。一方、Mg の仕事関数は 3.46 eV と記載されている (濱川圭弘編著、半導体デバイス工学、31 頁、オーム社)。したがって、化学反応などによって両者の間に意図しない障壁が形成されなければ、ZnSe と Mg の組み合わせによって無障壁接合が可能になる。

同時二極性無機半導体と無障壁接合が可能な物質は、金属に限定されない。例えば、Morita らは Cu-Al-Se 系の新化合物を発見し、ZnSe との接合を作って、電流電圧特性を調べている (ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、30 巻、3802 頁、1991 年)。このような物質を見いだして、同時二極性無機半導体と接合を作製し、電子もしくは正孔を注入しても良い。

本発明の n 電極および p 電極は、金属層と半導体層との組合せからなるものを含む。例えば、同時二極性無機半導体と無障壁接合しない金属層と、同時二極性無機半導体との間に、半導体層を形成して n 電極、p 電極とすることにより、キャリアを注入することができる。

例えば、同時二極性無機半導体として ZnS 半導体を用いる場合、ZnS

eに接して、まずp-ZnSeを形成し、さらにp-ZnSe層にPtなどの金属を接合すると、ZnSe半導体中に正孔を注入できる。この場合、p-ZnSe/Ptの積層構造部分を指して、p電極と呼ぶことができる。n電極についても同様であって、例えば、n-ZnSe/Alの積層構造を作製すると、ZnSe半導体中に電子を注入できる。

p-ZnSeは、ZnSeにアクセプターとしてLiやNを導入して実現されている。特にNは高濃度の正孔を生成させるアクセプターとして有効であり、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度の正孔密度を再現性良く得ることができる(S.W. Lim ら、Applied Physics Letters, vol. 65 (1994) page 2437)。また、n-ZnSeは、ZnSeにドナーとして、AlやClを導入して実現されている。

本発明の発光ダイオードは、n型電極、p型電極の少なくとも一方の電極における発光層との接触部分の材料が、発光層の材料とは実質的に異なる材料を用いて形成されている発光ダイオードを含む。ここで、「実質的に異なる材料」とは、組成・結晶構造等が異なる材料が含まれるのは勿論のことであるが、例えば、発光層を形成する同時二極性無機半導体材料にドーパントを拡散した材料は含まれない。

なお、本発明の発光ダイオードは、従来のいわゆるpin構造とは機能面・構造面からみて全く異なるものである。従来のpin型ダイオードは、光検出用のフォト・ダイオードとして広範に用いられているものである。pin型ダイオードにおける発光は、p型半導体層から輸送される正孔と、n型半導体層から輸送される電子を、p型半導体層とn型半導体層との中間にあるi層に閉じ込めることにより、高い発光効率を得るものである。このように、pin型ダイオードでは、両キャリアをi層に空間的に閉じ込めるために、通常、i層は数nm～数十nmの厚さで形成されている。さらに、両キャリアをi層にエ

エネルギー的に閉じ込めるために、i 層の禁制帯幅は、p 層および n 層の禁制帯幅よりも狭く設計されている。このため、従来の p i n 型ダイオードでは、i 層の空間的厚み（膜厚）が狭いため、p 型半導体層および n 型半導体層におけるキャリア濃度には、上限がある。すなわち、p 型半導体層および n 型半導体層のキャリア濃度が高く（例えば、金属的伝導性を示す程度）になると、両層に加えられた電位差が i 層に集中し、i 層内の電界強度が高く（例えば、1 MV / cm）なってしまい、絶縁破壊を生じやすく、ダイオードとして機能しなくなってしまう。このため、p 型半導体層および n 型半導体層におけるキャリア濃度を抑制して、加えられた電位差を、i 層だけでなく p 型半導体層および n 型半導体層とともに受け持つようにする必要が生じてしまう。

一方、本発明の発光ダイオードのうち「p 電極（p 型半導体を含む場合がある）／発光層／n 電極（n 型半導体を含む場合がある）」の積層構造の場合において、p 電極と n 電極の間の距離は、同時二極性無機半導体材料からなる発光層の膜厚に相当するが、本発明の発光層は厚く設計する（例えば、100 nm 以上）ことが可能である。このため、p 電極および n 電極からのキャリア濃度が高い（例えば、金属的伝導性を示す程度）場合においても、加えられた電位差を発光層に集中させることが可能であり、両電極の材料を種々の材料から選択することが可能となる。

さらに、従来の p i n 型ダイオードは、基板として単結晶基板を用い、この上に p 型（又は n 型）半導体層、i 層、n 型（又は p 型）半導体層が、順次、エピタキシャル成長した構造となっている。このため、基板は単結晶基板に限定されるものであり、さらに、p 型半導体層、i 層、n 型半導体層は、同一の半導体材料に p ドーパントもしくは n ドーパントを添加して作製する必要がある。

これに対して、本発明の発光ダイオードは、同時二極性無機半導体材料からなる発光層の結晶構造、材料は限定されるものではなく、種々の材料から選択することが可能である。例として発光層が単結晶の場合、発光層が単結晶化すればよく、p電極やn電極の材料が発光層と同材料系である必要はない。n電極の上に発光層を形成する場合、n電極上に単結晶の発光層が電氣的に良好に接続すれば良い。例えば、酸化物単結晶の場合、格子定数の整合性はエピタキシャル成長の必須条件ではないことが知られているので、サファイア単結晶基板上に、n電極としてGaドープZnO単結晶層をエピタキシャル成長させた後、発光層としてZnSe層をエピタキシャル成長させ、さらにp電極としてカルコパイライト構造を有するCuFeS₂（係数は、厳密な組成比を示すものではない。以下、同様。）層を積層して本発明の発光ダイオードを作製することが可能である。さらに、本発明の発光ダイオードは、前述のように、発光層は多結晶やアモルファスであっても良いので、基板に多結晶基板、ガラス基板等を用いることも可能である。

[実施例]

以下、具体的な実施例を示し、実施の形態をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

発光層を形成する同時二極性無機半導体としてZnSeを選択した。n型にドープしたGaAs(100)単結晶ウェハ(キャリア密度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$)を、いわゆるピラニア溶液(H₂O₂、H₂SO₄の混合水溶液)に浸漬して、表面の酸化物層を取り除いた。これを速やかに、分子線エピタキシー(MBE)成膜用真空装置(エイコーエンジニアリング製、到達真空度 5×10^{-10} Torr)内に、成膜用基板として導入、固定した。次に、基板を500℃に昇温し、反射高速電子線回折像(RHEED)を見て、清浄で平坦な表面が露出したこ

とを確認した。さらに基板温度を400℃に下げ、ZnセルおよびSeセルから、各成分の分子線を放出させ、GaAs(100)基板に照射して、ZnSe薄膜を2μm成膜した。

次に、薄膜内のキャリア移動度を、飛行時間測定装置によって測定した。測定装置のブロック図を、第6図に示す。薄膜表面および基板背面に金薄膜を形成して、ブロッキング電極51としたのち、XYZθステージ52上に薄膜試料を固定した。パルス・ジェネレーター53から発生する矩形電圧を、パワー・アンプ54によって増幅して最大200Vの電圧を薄膜試料の両電極間に印加した。また、両電極はオシロスコープ55に接続して、両電極間に流れる過渡応答電流を測定した。一方、パルス・ジェネレーター53からのトリガーを、YAGレーザー発振器57に入力し、矩形電圧の発生と同期してレーザー光を発生させ、非線形光学素子によって、266nmのレーザー波長に変換し、薄膜試料表面に照射した。レーザー光の半値幅は10nsであった。電流の過渡応答曲線から、電子の移動度を70cm²/Vs、正孔の移動度を10cm²/Vsと求めた。

さらに、薄膜試料内の不純物濃度を、二次イオン質量分析装置によって測定した。ZnおよびSe以外には、10¹⁹/cm³を超える密度の不純物イオンは検出されず、これから、不純物イオン濃度は0.1%以下であると判断できた。さらに、薄膜試料表面に電極を形成し、ヒューレットパッカード社製ゲインフェーズアナライザ4194Aにより容量電圧特性を測定した。これにより、薄膜試料内のキャリア密度は10¹⁴/cm³以下であると判断した。電子移動度および正孔移動度の平均値40cm²/Vsおよびキャリア密度1×10¹⁴/cm³以下から、比抵抗値は、2×10⁵Ωcm以上と求められた。交流法によって求めた比抵抗値は、1×10⁹Ωcmであった。

(実施例 2)

実施例 1 と同様に、 $n\text{-GaAs}$ (100) 単結晶ウエハを、ピラニア溶液に浸漬、MBE 成膜用真空装置内に導入、固定、 500°C に昇温し、反射高速電子線回折像 (RHEED) を見て、清浄で平坦な表面が露出したことを確認した。つぎに基板温度を 400°C に下げ、 Zn セル、 Se セルおよび Al セルから、各成分の分子線を放出させ、 $n\text{-GaAs}$ (100) 基板に照射して、 Al をドーピングした n 型 ZnSe を $2\mu\text{m t}$ 成膜した。 $n\text{-GaAs}/n\text{-ZnSe}$ 構造を持つ、 n 電極を形成したことになる。つぎに、この層の上に、 ZnSe 層を 200nm t 積層して、発光層とした。さらに、オックスフォード・アプライド・リサーチ社製イオンソースを用い、ラジカル状態の N 原子の分子線を、 Zn および Se の分子線とともに、基板上に照射し、 N をドーピングした $p\text{-ZnSe}$ を $2\mu\text{m t}$ 成膜した。このとき、RHEED により、 Zn 終端した ZnSe 結晶膜が形成されたことを確認した。最上層に Pd を 50nm t スパッタ成膜した後、 Au を 200nm t 成膜した。 $p\text{-ZnSe}/\text{Pd}/\text{Au}$ 構造を持つ、 p 電極を形成したことになる。これは、第 1 図に示した構造の発光ダイオードに対応する。

発光ダイオードの $n\text{-GaAs}$ 基板と Au 電極の間に電圧を印加した場合の、電圧電流曲線を第 7 図に示す。良好な非線形性曲線が得られた。立ち上がり電圧は、 3V 付近で、同時二極性無機半導体材料である ZnSe の禁制帯幅に対応する。また、第 8 図は 5V の電圧を加えた際に得られた発光スペクトルである。 a は本実施例の発光ダイオードによるものであり、波長 460nm に半値幅の狭いスペクトルが得られた。波長 460nm は、光エネルギーに換算すると 2.7eV であり、同時二極性無機半導体材料である ZnSe の禁制帯幅に一致する。発光部位は、 p 電極/発光層界面から発光層/ n 電極界面の間にあ

ると考えられる。

また、発光層 ZnSe の膜厚を 500 nm に変更した以外は本実施例と同様に作製した発光ダイオードにおいても、発光層 ZnSe の膜厚が 200 nm の場合と同様の発光を確認することができた。さらに、発光層の膜厚を厚くしたことで、絶縁耐性が高くなり、動作時の電流が安定することが確認できた。

なお、本実施例において、 ZnSe 発光層を形成しないことにより、 pn 接合型発光ダイオードを作製できる。第8図のbは、このようにして作製した pn 接合型発光ダイオードによる発光スペクトルである。 600 nm 付近の波長を有する半値幅の広い発光である。 p-ZnSe 中に存在する N ドーパント由来の発光、もしくは、 n-ZnSe 中に存在する Al ドーパント由来の発光と考えられる。

Se 蒸着源の代わりに S 蒸着源を用い、 n-GaAs 基板の代わりに n-GaP 単結晶基板 (ZnS 発光層の格子定数を考慮) を用い、 N ドープ p-ZnS 層の代わりにカルコパイライト構造を有する CuFeS_2 層を用い、 GaP 単結晶基板上に ZnS 発光層を成膜し、第1図に示した発光ダイオードを作製した。発光ダイオードの p 電極と n 電極の間に電圧を 10 V 印加したところ、 335 nm の波長を有する紫外線の発光を得た。

また、 n-GaP 単結晶基板上に、 I ドープ n-ZnS 層、 ZnS 無機発光層 (200 nm)、 N ドープ p-ZnS 層、 Pd 層、 Au 層を順次形成し、第1図に示した発光ダイオードを作製したところ、同様の発光特性が得られた。

さらに、 n-GaP 単結晶基板上に、 I ドープ n-ZnS 層、 ZnS 無機発光層 (200 nm)、カルコパイライト構造を有する CuFeS_2 層、 Pd 層、 Au 層を順次形成し、第1図に示した発光ダイオードを作製したところ、同様の発光特性が得られた。

Se 蒸着源の代わりに Te 蒸着源を用い、n-GaAs 基板の代わりに n-GaSb 単結晶基板 (ZnTe 発光層の格子定数を考慮) を用い、Nドープ p-ZnSe 層の代わりにカルコパイライト構造を有する CuFeSe₂ 層を用い、n-GaSb 単結晶基板上に、ZnTe 発光層を成膜し、第 1 図に示した発光ダイオードを作製した。発光ダイオードの p 電極と n 電極の間に電圧を 10 V 印加したところ、520 nm の波長を有する緑色の発光を得た。

また、n-GaSb 単結晶基板上に、Cl ドープ n-ZnTe 層、ZnTe 無機発光層 (200 nm)、Nドープ p-ZnTe 層、Pd 層、Au 層を順次形成し、第 1 図に示した発光ダイオードを作製したところ、同様の発光特性が得られた。

さらに、n-GaSb 単結晶基板上に、Cl ドープ n-ZnTe 層、ZnTe 無機発光層 (200 nm)、カルコパイライト構造を有する CuFeSe₂ 層、Pd 層、Au 層を順次形成し、第 1 図に示した発光ダイオードを作製したところ、同様の発光特性が得られた。

なお本実施例の発光ダイオードにおける発光層は、いずれも n 電極の上にエピタキシャル成長して形成されていた。

(実施例 3)

実施例 2 において、積層順序を次のように変更した。実施例 3 について、第 10 図を用いて説明する。すなわち、ノンドープの GaAs (100) 基板 131 上に N をドープした p-ZnSe 膜 136 を 2 μm 成膜した。次に、p-ZnSe 膜 136 の一部をマスクで覆い、残部に ZnSe 層 135 を 200 nm 積層して、発光層とした。さらにこの上に、Mg 膜 132 を堆積させたのち、Au 膜 134 で覆い、Mg/Au の積層膜として n 電極 133 とした。つぎに、p-ZnSe 表面を覆っているマスクを外し、この表面上に Pd 膜 138 を蒸

着し、さらにAu膜139を堆積させ、 $p\text{-ZnSe}/\text{Pd}/\text{Au}$ 構造を作つて、p電極137とした。両電極間に10Vの電圧を印加したところ、第8図aと同様の発光スペクトルを得た。

なお、n電極としてClドープ $n\text{-ZnSe}/\text{Mg}/\text{Au}$ 構造を採用した場合も、同様の発光特性が得られた。また、p電極として $\text{CuFeSe}_2/\text{Pd}/\text{Au}$ 構造を採用した場合も、同様の発光特性が得られた。

(実施例4)

サファイア基板の上に、発光層としてGaN薄膜(500nm)をCVD法により成膜し、第1図に示す発光ダイオードを作製した。ここで、p電極材料には $p\text{-GaN}:\text{Mg}$ (Mgドープp型GaNを意味する。以下同様。)を用い、また、n電極材料には $n\text{-GaN}:\text{Si}$ を用いた。発光ダイオードのp電極とn電極の間に電圧を10V印加したところ、400nm付近の波長を有する紫色の発光を得た。

発光層として、InN(500nm)をCVD法により成膜した場合にも、AlN(500nm)をCVD法により成膜した場合にも、同様に良好な電流注入発光を得た。

また、p電極 $p\text{-GaN}:\text{Mg}$ の代わりに、 CuFeS_2 を用いた場合にも、良好の電流注入発光が得られることを確認した。

なお本実施例の発光ダイオードにおける発光層は、いずれもn電極の上にヘテロエピタキシャル成長して形成されていた。

(実施例5)

Si基板の上にLP-CVD法で3C-SiC単結晶薄膜(500nm)を成膜し、第1図に示す発光ダイオードを作製した。ここで、p電極とn電極は、3C-SiC単結晶薄膜にイオン注入法によってNもしくはPを注入することに

より、 $p-3C-SiC$ 層と $n-3C-SiC$ 層を形成し、それぞれに金属電極を接触させて形成した。発光ダイオードの p 電極と n 電極の間に電圧を10 V印加したところ、520 nm付近の波長を有する緑色の発光を得た。

本実施例の発光ダイオードにおける発光層は、 n 電極の上にエピタキシャル成長して形成されていた。

また、 p 電極として $p-3C-SiC$ の代わりに $CuFeS_2$ を用いた場合にも、良好の電流注入発光が得られることを確認した。

(実施例6)

基板として、表面が一辺2 mmの正方形、および厚さ0.2 mmの板状形状の高圧高温合成Ib型ダイヤモンド単結晶を準備した。ダイヤモンド基板表面は、ダイヤモンド結晶の $\{100\}$ 面ファセットを機械的に平面研磨し、形成したものである。そのミス・オリエンテーション角は 0.5° である。この結晶ダイヤモンド基板を、イソ・プロパノールおよびアセトンを用いて超音波洗浄し、その後、クロム酸溶液中への浸漬と同時に超音波の印加を行い、さらにいわゆるRCA洗浄工程を施し、吸着物質の除去を行った。

つぎに、ダイヤモンド基板上に、マイクロ波プラズマ化学気相成長(以下MW-PCVD)法を用いてアンドープのホモエピタキシャル・ダイヤモンド膜を成膜した。洗浄済みダイヤモンド基板をMW-PCVD装置の成膜室内に接地された加熱装置付基板ホルダーに取り付け、超高真空排気(背景圧力は 5×10^{-6} Pa)を行った。基板ホルダーを抵抗加熱式ヒーターによって一定温度に加熱し、基板ホルダー上に積載されたダイヤモンド基板が基板ヒーターの設定温度と熱平衡になる条件下において、周波数2.5 GHzのマイクロ波を成膜室内に導入し、材料ガスプラズマを生成し、基板上にホモエピタキシャル・アンドープ・ダイヤモンド結晶膜を形成した。

材料ガスは高純度メタン(CH_4)を高純度水素(H_2)によって希釈した混合ガスとし、メタンの濃度は3分子%(試料#1)、1分子%(試料#2)および0.2分子%(試料#3)、材料ガスの総流量は100 s c c m、成膜室内の材料ガス圧力は30 T o r r、また、投入マイクロ波電力は1 k W、基板温度は900℃とした。形成されたダイヤモンド結晶膜は{100}面をその成長面表面とし、膜厚は10 μ mであった。

基板上にp電極の一部として、p-ダイヤモンド・コンタクト層を形成し、その上に発光層であるアンドープ・ダイヤモンド層を積層し、さらにn電極の一部としてn-ダイヤモンド・コンタクト層を形成し、さらに両コンタクト層に接して、金属電極を形成した。ここで、p-コンタクト層と金属電極の接触を取るため、発光層とn-コンタクト層の積層に際しては、p-コンタクト層表面の一部をマスクして、p-コンタクト層が表面に露出する構造とした。すなわち、本実施例の発光ダイオードは第11図に示す構造であり、基板161上に、p-ダイヤモンド・コンタクト層166/金属168からなるp電極(167)と、発光層としてのアンドープ・ダイヤモンド層165と、n-ダイヤモンド・コンタクト層162/金属164からなるp電極(163)を有している。

最後に、これら、n電極およびp電極にそれぞれ導線と電源を接続し、電圧を印加した。n電極電位を基準電位すなわち0 Vとし、p電極電位を正の値とした。電圧として50 Vを印加したところ、5.2 e V(波長約238 nm)に発光が見られた。なお本実施例の発光ダイオードにおける発光層は、p電極の上にエピタキシャル成長して形成されていた。

また、本実施例の変形例として、発光層の上に、p電極として CuFeS_2 を形成する構造でも良い。すなわち、ダイヤモンド単結晶基板上に、n-ダイ

ダイヤモンド・コンタクト層を形成し、その上に発光層であるダイヤモンド層、p電極としての CuFeS_2 層を形成した場合も、同様の発光を確認できた。

(実施例7)

ガラス基板（コーニング社製、品番7059）上にITO膜が形成された基板を、MBE成膜用真空装置内に導入して固定し、 300°C に昇温した。Znセル、SeセルおよびClセルから、各成分の分子線を放出させ、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ のClイオンを含むn型ZnSe層を $1 \mu\text{m}$ 成膜した。

続いて、Clセルを閉じて、Znセル、Seセルから、各成分の分子線を放出させ、ノンドープのZnSe層を 500 nm 堆積して発光層を形成した。

次に、Cu、Fe、Sの各粉末原料を、 $0.245 : 0.245 : 0.51$ （mol比）で含量 2.0 g となるように秤量・混合し、石英ガラス管中におよそ 10^{-3} Torr で真空封入し、 450°C で10時間、 975°C で24時間の熱処理を施した。昇温速度および降温速度はともに $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。得られた材料を油圧プレス（圧力 $500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ）によって径 12 mm 、厚さ 1.5 mm のペレットを加圧成型した。

この加圧成型ペレットを原料として、発光層上に、基板温度 150°C にて加圧蒸着成膜を行い、 $\text{Cu}_{0.246}\text{Fe}_{0.242}\text{S}_{0.512}$ からなる CuFeS_2 層を形成した。この CuFeS_2 層は、カルコパイライト構造を有していた。その後、最上層にAu膜を 300 nm 堆積した。

すなわち、n電極としてのn-ZnSe/ITO、p電極としての CuFeS_2/Au が形成された。

続いて、電源の負極をn電極のITO膜に、正極をp電極のAu膜に接続し、 5 V の直流電圧を印加したところ、発光が得られた。分光スペクトルは、 480 nm に細いピークを、 600 nm に幅広いピークを有していた。

(実施例 8)

実施例 7 において、p 電極における Au 膜の代わりに ITO 膜を採用し、シースルー型のダイオードを作製した。その結果、実施例 7 の発光ダイオードと同等の発光特性が得られた。

(実施例 9)

実施例 7 において、p 電極における CuFeS_2 の代わりに $\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Se}_{0.5}$ 層を形成して、発光ダイオードを作製した。その結果、本実施例の発光ダイオードは、実施例 7 の発光ダイオードと比較して、同条件下で得られた発光強度が約 10 倍大きかった。

(実施例 10)

ガラス基板（コーニング社製、#7059）上に、スパッタにより Ga ドープ ZnO の透明膜を形成した。実施例 7 と同様に、この基板を MBE 装置内に設置し、Cl ドープ ZnSe 膜を $1\mu\text{m}$ 、ノンドープ ZnSe 膜を 500nm 、 CuFeSe_2 層を 200nm 、最上層に Au 膜を 300nm を順次積層して、ダイオードを作製した。すなわち、n 電極としての n-ZnSe/Ga ドープ ZnO、p 電極としての $\text{CuFeSe}_2/\text{Au}$ が形成された。その結果、実施例 7 と同条件下で、可視域の発光が得られた。

(実施例 11)

本実施例は、第 9 図に示す発光ダイオードの構造に相当するものである。20mm 角のガラス基板（コーニング社製、#7059）上に、実施例 7 と同様に、MBE 装置により、ノンドープ ZnSe 膜を $1\mu\text{m}$ 堆積した。この上に、メタルマスクを用いて $1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の大きさを持つ Cl ドープ ZnSe 膜を 300nm 積層した。続いて、Cl ドープ ZnSe 膜と 0.3mm の間隔を置いて、ローマ数字の II の形となるように、 $1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の大きさを

持つCuFeSe₂膜を、300 nmの厚さで、ノンドープZnSe膜上に積層した。さらに、形成したClドープZnSe膜とCuFeSe₂膜上にAu膜を300 nm 積層し、ダイオードを作製した。すなわち、n電極としてのn-ZnSe/Au、p電極としてのCuFeSe₂/Auが形成された。

続いて、電源の負極をn電極のAu膜に、正極をp電極のAu膜に接続し、5 Vの直流電圧を印加したところ、可視光の発光が得られた。

請 求 の 範 囲

1. 電子注入用電極すなわち n 電極と、
正孔注入用電極すなわち p 電極と、
前記 n 電極および p 電極の間に両電極に接触するように配置され、かつ、
同時二極性無機半導体材料で形成されている無機発光層と、
を備えたことを特徴とする発光ダイオード。
2. 請求項 1 に記載の発光ダイオードにおいて、
前記同時二極性無機半導体材料は、電子と正孔との易動度の比が $1 / 10$
 $0 \sim 100$ の範囲であることを特徴とする発光ダイオード。
3. 請求項 1 に記載の発光ダイオードにおいて、
前記同時二極性無機半導体材料は、正孔及び電子の室温における易動度が
共に $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることを特徴とする発光ダイオード。
4. 請求項 1 に記載の発光ダイオードにおいて、
前記同時二極性無機半導体材料は、ドーパント濃度が 0.1% 以下である
ことを特徴とする発光ダイオード。
5. 請求項 1 に記載の発光ダイオードにおいて、
前記無機発光層の膜厚が、 10 nm 以上 $10 \mu \text{m}$ 以下であることを特徴と
する発光ダイオード。
6. 請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
前記同時二極性無機半導体材料は、 II-VI 族化合物、もしくは、 Zn
と、 S 、 Se 、 Te から選ばれる少なくとも一つの元素とを有しているこ
とを特徴とする発光ダイオード。
7. 請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、

前記同時二極性無機半導体材料は、I I I - V 族化合物、もしくは、N と、Al、Ga、In から選ばれる少なくとも一つの元素とを有していることを特徴とする発光ダイオード。

8. 請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
前記同時二極性無機半導体材料は、s p³ 混成軌道を形成している炭素が主成分であることを特徴とする発光ダイオード。
9. 請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
前記 n 型電極が、前記同時二極性無機半導体材料に n 型ドーパントを拡散した n 型無機半導体材料を用いて形成されている層を含むことを特徴とする発光ダイオード。
10. 請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
前記 p 型電極が、前記同時二極性無機半導体材料に p 型ドーパントを拡散した p 型無機半導体材料を用いて形成されている層を含むことを特徴とする発光ダイオード。
11. 請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
前記 n 型電極が、前記同時二極性無機半導体材料に n 型ドーパントを拡散した n 型無機半導体材料を用いて形成されている層を含み、かつ、前記 p 型電極が、前記同時二極性無機半導体材料に p 型ドーパントを拡散した p 型無機半導体材料を用いて形成されている層を含むことを特徴とする発光ダイオード。
12. 請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、 前記 n 型電極、前記 p 型電極の少なくとも一方の電極における前記発光層との接触部分の材料が、前記発光層の材料とは実質的に異なる材料を用いて形成されていることを特徴とする発光ダイオード。

13. 請求項1～12いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
結晶性基板もしくはガラス基板上に、同時二極性無機半導体材料が形成され、その上に、前記n電極および前記p電極が、互いに非接触形成されていることを特徴とする発光ダイオード。
14. 請求項1～12いずれかに記載の発光ダイオードにおいて、
結晶性基板もしくはガラス基板上に、前記n電極もしくは前記p電極が成膜され、その上に同時二極性無機半導体材料が積層され、その上に前記p電極もしくは前記n電極が積層されていることを特徴とする積層型発光ダイオード。